



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 22 987.5

Anmeldetag: 11. Mai 2000

Anmelder/Inhaber: Aventis CropScience GmbH, Berlin/DE

Bezeichnung: Kombinationen von Pflanzenschutzmitteln mit kationischen Polymeren

IPC: A 01 N 25/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Februar 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Joost

Aventis Crop Science GmbH

Entwurf vom 10. Mai 2000
ACS61562 IB/HN/vo

5

Kombinationen von Pflanzenschutzmitteln mit kationischen Polymeren

10

Die vorliegende Erfindung betrifft Kombinationen von Pflanzenschutzwirkstoffen mit solchen polymeren kationischen Hilfsstoffen, die eine kontrollierte Abgabe ("controlled release") eines Wirkstoffs ermöglichen. Die Kombinationen sind in der Lage, Kulturselektivitäten zu erhöhen und Antagonismen zu vermindern und ergeben besonders gute Resultate bei Herbiziden, insbesondere bei Mischungen von Herbiziden mit Wachstumsregulatoren und Safenern.

15

Es ist bekannt, daß bei der Applikation von verschiedenen agrochemischen Produkten, beispielsweise Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden, Pflanzenwachstumsregulatoren, Safnern oder Düngemitteln diverse Applikationsprobleme, Minderwirkung aufgrund antagonistischer Wechselwirkungen zwischen zwei und mehr Wirkstoffen sowie mangelnde sogenannte Kulturverträglichkeit und damit verbunden unerwünschte Pflanzenschäden auftreten können. Bekannt ist, daß diese Phänomene häufig bei der sogenannten Blattapplikation zu beobachten sind, und dabei wiederum insbesondere bei Herbiziden oder auch der Mischung von Herbiziden mit Safnern und/oder Wachstumsregulatoren.

25

30

Um dies zu vermeiden, wurden im Falle von antagonistischer Minderwirkung beispielsweise eine sogenannte Splittapplikation bzw. eine Überdosierung des antagonistierten Wirkstoffs empfohlen. Im Fall von knapper Selektivität oder mangelnder Kulturverträglichkeit kann oftmals ebenfalls auf eine Splittapplikation zurückgegriffen werden, alternativ besteht die Möglichkeit der Unterdosierung. Alle diese Vorgehensweisen sind jedoch aus verschiedenen Gründen wenig attraktiv und unwirtschaftlich. Bei der Splittapplikation muß die Wirkstoffformulierung mindestens zweimal aufgebracht werden; das ist zeit- und arbeitsintensiv. Beim Überdosieren eines Wirkstoffs entstehen Mehrkosten, im Fall einer Unterdosierung wird die Gefahr eines Minderertrags aufgrund einer nicht ausreichenden Kontrolle von Schadorganismen eingegangen.

10

15

20

25

30

Die US 5,428,000 offenbart Wirkstoffzusammensetzungen, die ein Herbizid für breitblättriges Unkraut und ein Herbizid für schmalblättriges Unkraut aufweisen. Dabei ist das Herbizid für schmalblättriges Unkraut ladungsneutral, das Herbizid für breitblättriges Unkraut ist dagegen anionischer Natur und liegt in Kombination mit einem hydrophilen Polymer vor, das ein Copolymer entstanden aus einer ammoniumhaltigen Verbindung und einer nicht-ammoniumhaltigen Verbindung ist. Die ammoniumhaltige Verbindung ist dabei im allgemeinen abgeleitet von aromatischen und nichtaromatischen Stickstoffheterocyclen, Ammoniumderivaten der Acrylsäure und Benzylammoniumverbindungen. Die Polymere sind somit ausschließlich Polymere, die das quaternäre Stickstoffatom nicht in der Polymerhauptkette enthalten. Die hydrophilen Polymere, die verwendet werden, sind ausschließlich Copolymere des vorstehend dargestellten Typs. Als Herbizide für schmalblättriges Unkraut werden Sethoxydim, Alloxidim, Fluazifop, Quizalofop oder Fenoxaprop verwendet, für breitblättriges Unkraut ist die Verwendung von Bentazon, Imazaquin, Acifluorfen, Fomesafen, Chlorimuron, Imazethapyr, Thifensulfuron und 2,4-D beschrieben.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Formulierungen von Pflanzenschutzwirkstoffen bereitzustellen, mit denen sich Splittapplikationen und der Zwang von Über- oder Unterdosierung vermeiden lassen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Kombination mindestens eines anionischen agrochemischen Wirkstoffs, insbesondere eines Herbizids, mit einem kationischen Polymer unter Ausbildung von elektrostatischer Wechselwirkung zwischen diesen Komponenten zur kontrollierten Abgabe von Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Polymer ganz oder zumindest teilweise aus Monomeren mit kationischen Gruppen aufgebaut ist, die insbesondere quartäre Stickstoffatome aufweisen, der Anteil an Monomereinheiten, die keine kationischen Gruppen, insbesondere keine quartären Stickstoffatome aufweisen, bei maximal 90 Gew.-%, vorzugsweise maximal 50 Gew.-% liegt, und das Molekulargewicht der Polymeren bei Werten < 10.000 liegt für den Fall, daß die quartären Stickstoffatome ausschließlich außerhalb der Hauptkette des Polymeren angeordnet sind.

Es wurde gefunden, daß sich Probleme wie knappe Selektivität bzw. mangelnde Kulturverträglichkeit oder durch Antagonismus hervorgerufene Mindervirkung durch Kombination bestimmter kationischer Polymere mit einem agrochemischen Wirkstoff bzw. Wirkstoffen vermeiden lassen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Applikation der erfindungsgemäßen Kombination zur Kontrolle von unerwünschten Schadorganismen, insbesondere von unerwünschten Gräsern und Unkräutern.

Der Begriff "Polymer" in der vorliegenden Erfindung umfaßt dabei sowohl Oligo- als auch Polymere der entsprechenden Monomere, also Moleküle mit einem niedrigen Polymerisationsgrad ebenso wie solche mit einem hohen

Polymerisationsgrad. Die Molekulargewichte M_N der erfindungsgemäß als Polymere einsetzbaren Verbindungen liegen dabei bei Mindestwerten von 500.

In der erfindungsgemäßen Polymer-Wirkstoff-Kombination geht der agrochemische Wirkstoff eine attraktive, reversible zwischenmolekulare Wechselwirkung mit dem Polymeren ein. Bei diesen Wechselwirkungen handelt es sich um elektrostatische Wechselwirkungen. Der agrochemische Wirkstoff kann dabei ein Wirkstoff sein, der eine Teilselektivität aufweist. Alternativ kann auch ein Wirkstoff, der in einem vorgesehenen Wirkstoffgemisch eine antagonistische Wirkung aufweist, in Wechselwirkung mit dem Polymer gebracht werden. Auch zwei oder mehr Wirkstoffe in einem Wirkstoffgemisch können dabei in eine solche Wechselwirkung eingebracht werden.

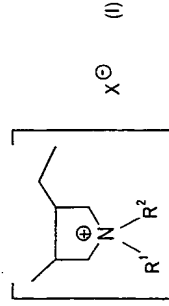
Bei den erfindungsgemäß verwendeten Polymeren handelt es sich um oberflächenaktive Substanzen. Aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften lassen sie sich in Wasser oder organischen Solvenzien dispergieren, emulgieren oder lösen. Vorzugsweise lassen sich die Polymere lösen, wobei die bevorzugten Lösungsmittel polare protische und polare aprotische organische Lösungsmittel und Wasser sind. Es ist meist bevorzugt, wenn sich die Polymere in Wasser lösen.

Für die erfindungsgemäßen Kombinationen geeignete Polymere haben die Eigenschaft, nur langsam oder überhaupt nicht in den Schadorganismus einzudringen, was im allgemeinen etwa über das Blatt oder die Wurzel geschieht. In der Regel liegt die Aufnahme- oder Penetrationsrate der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere zwischen 10 und 80 %, vorzugsweise deutlich unter 50 % in 24 Stunden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verfügen über geeignete stabile kationische Gruppen, die hier generell aus der Gruppe der sogenannten Onium- Funktionen ausgewählt sind. Geeignete Onium-Gruppen umfassen Phosphonium-, Ammonium- und Sulfoniumgruppen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Ammoniumfunktionen. Diese weisen Stickstoffatome mit positiver Ladung auf, im allgemeinen quaternäre Stickstoffatome. Darunter werden Stickstoffatome mit insgesamt vier Valenzbindungen zu den verbundenen Atomen verstanden, wobei beispielsweise vier Einfachbindungen, aber auch zwei Einfach- und eine Doppelbindung vorliegen können.

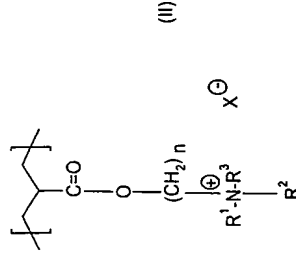
Im allgemeinen liegt das durchschnittliche Molekulargewicht M_N , wie es auch vorstehend als solches verstanden werden soll, der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere bei Werten von etwa ≥ 500 , vorzugsweise bei Werten von etwa 1.000 bis 1.000.000. Diese Polymere werden in üblichen Polymerisationsreaktionen dargestellt, beispielsweise Polyadditionen, Polykondensationen, radikalischen und ionischen Polymerisationen und metallkomplekxkatalysierten Polymerisationen. Geeignet sind auch gegebenenfalls modifizierte natürliche Polymere, beispielsweise Oligo- und Polypeptide sowie Oligo- und Polysaccharide.

Das quaternäre kationische Stickstoffatom in den erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten, Ammoniumgruppen enthaltenden Polymeren kann außerhalb der Polymerhauptkette lokalisiert sein, also außerhalb der Kette, die das Rückgrat des Moleküls bildet. Ein Beispiel für ein bevorzugtes Polymer dieses Typs sind Polymere, die Monomereinheiten der nachfolgenden Formel (I) aufweisen.



In dieser Formel sind R^1 und R^2 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, linearen und verzweigten C_1 - C_8 -Alkylresten, linearen und verzweigten C_1 - C_5 -Alkylolresten, Cyclopentyl- und Cyclohexylresten. Ein Beispiel für ein solches Polymer ist Genamin PDAC der Clariant GmbH.

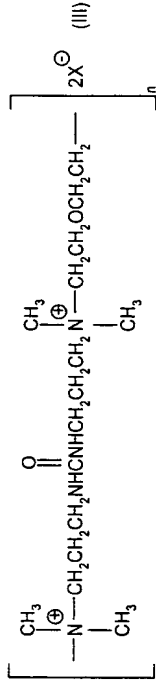
Ein weiteres bevorzugtes Polymer dieses Typs enthält Monomereinheiten, die in der nachfolgenden Formel (II) gezeigt sind.



In der Formel (II) ist n eine ganze Zahl von 1 – 10, vorzugsweise 2 – 5, und die Substituenten R^1 bis R^3 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, linearen und verzweigten C_1 - C_8 -Alkylgruppen, linearen und verzweigten C_1 - C_5 -Alkylolgruppen, Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen.

Das quaternäre kationische Stickstoffatom kann auch in der Hauptkette des Polymers angebracht sein. Solche Polymere sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Als Polymere mit kationischen Stickstoffatomen in der

Hauptkette sind beispielsweise solche der nachfolgenden Formel (III)



in der n eine ganze Zahl von 3 bis 50, vorzugsweise durchschnittlich 6 ist,

oder der nachfolgenden Formel (IV)



in der n eine ganze Zahl von 10 bis 200, vorzugsweise durchschnittlich 100 ist, geeignet.

In den Formeln (I) bis (IV) ist X⁻ ein Anion einer Säure anorganischer oder organischer Herkunft, und Beispiele dafür umfassen Carboxylate, beispielsweise Acetat, Sulfat, Carbonat, Sulfonat und Halogenid.

Polymere dieses Typs sind von der Rhodia GmbH unter dem Namen Mirapol[®] erhältlich, beispielsweise als Mirapol[®] WT (Formel III) und Mirapol AD-1 (Formel IV).

Weitere geeignete, kationische Stickstoffatome aufweisende Polymere sind einem Fachmann bekannt. Im allgemeinen wird auf kommerziell erhältliche Produkte zurückgegriffen werden.

Als Polymere können auch Copolymere von Monomeren, die quaternäre Stickstoffatome enthalten, mit Monomeren, die keine quaternären Stickstoffatome enthalten, verwendet werden. Der Anteil an Monomeren, die keine quaternären Stickstoffatome enthalten, liegt bei maximal 90 Gew.-%, vorzugsweise bei maximal 50 Gew.-%.

Werden als Polymere in der vorliegenden Erfindung diejenigen verwendet, bei denen sich die kationischen Stickstoffatome ausschließlich außerhalb der Polymerhauptkette befinden, dann ist es bevorzugt, wenn das Molekulargewicht dieses Polymers < 10.000 ist.

Weiterhin ist es im Fall der Verwendung eines Polymers, bei dem sich die kationischen Stickstoffatome ausschließlich außerhalb der Polymerhauptkette befinden, bevorzugt, wenn das Polymer ausschließlich aus Monomeren besteht, die quaternäre Stickstoffatome aufweisen, beispielsweise ausschließlich aus Monomereinheiten der Formel (I) oder solchen der Formel (II) oder Copolymeren davon.

Für die vorliegende Erfindung geeignete agrochemische Wirkstoffe weisen funktionelle Gruppen auf, die eine negative Partialladung tragen und in anionische Funktionen überführt werden können. Die Wirkstoffe können bereits vor der Formulierung als Anionen vorliegen. Es ist aber auch möglich, daß diese Wirkstoffe erst während der Formulierung oder der Herstellung der sogenannten Tankmischung in Anionen überführt werden, beispielsweise durch Abstraktion eines aciden Wasserstoffatoms, während dieser Vorgänge.

Geeignete anionische Wirkstoffe zur Anwendung in den erfindungsgemäßen Kombinationen sind vorzugsweise die agrochemischen Wirkstoffe, die zur Gruppe der Herbizide, Fungizide, Insektizide, Wachstumsregulatoren, Safener, Molluskizide, Acarizide und Nematizide gehören.

Besonders geeignet zur Kombination mit den kationischen erfindungsgemäß verwendeten Polymeren sind Herbizide, von diesen insbesondere Acetolactatsynthase (ALS)-Inhibitoren wie beispielsweise Sulfonylharnstoffe, Hydroxybenzotritile wie beispielsweise Bromoxynil und Ioxynil und deren Salze, Bentazon, sogenannte Phenoxies wie MCPA, 2,4-D, CMPP, 2,4-DP, 2,4-DB, sogenannte (Hetero)aryl-Phenoxies, wie beispielsweise Fenoxaprop-Ethyl, Dichlofop, Clodinafop-Propargyl, Fluazifop, HPPDO-Inhibitoren wie beispielsweise Mesotrione, Sulfotriane, Triazine, Cyclohexandione (DIM's) wie beispielsweise Sethoxidim, Clethodim oder Trialkoxidim; Wachstumsregulatoren bzw. hormonartige Substanzen wie beispielsweise Indolylessigsäure oder -buttersäure oder Auxine; Safener, wie beispielsweise Mefenpyrdiethylester und 5,5-Biphenyl-2-Isoxazolin-3-carbonsäure.

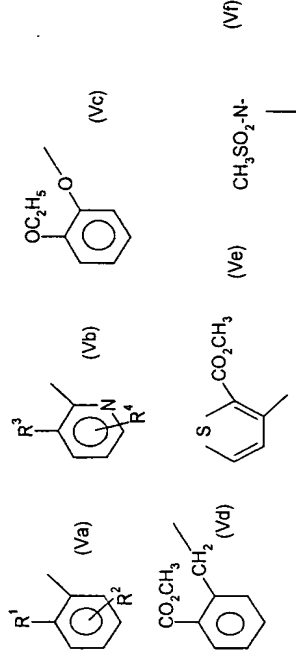
Meistgeeignet zur Kombination mit den erfindungsgemäß eingesetzten kationischen, stickstoffhaltigen Oligo- und Polymeren sind Sulfonylharnstoffe der Formel (V)



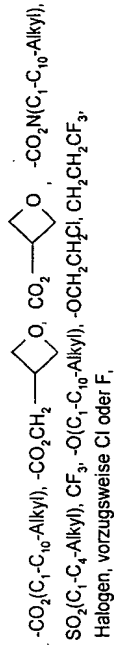
In der Formel (V) ist M^{\oplus} ein geeignetes Kation, vorzugsweise ein Alkalimetall- oder ein gegebenenfalls organische Substituenten enthaltendes Ammoniumion, meist bevorzugt ein Na^+ , K^+ , Ammonium-, Tetraalkylammonium-, Tetraalkylolammonium- oder Monoalkylammoniumion,

R' ist Wasserstoff oder ein $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -Alkylrest, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl,

R ist ein Rest, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen entsprechend den Formeln (Va) bis (Vf)

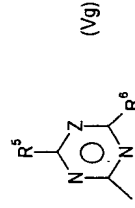


in denen R' ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ unabhängig voneinander H, CH_3 , -OH, $-\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_{10}\text{-Alkyl})$, $-\text{NH}(\text{C}_1-\text{C}_{10}\text{-Alkyl})$, $-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_{10}\text{-Alkyl})_2$, NHCHO , $-\text{NHCO}_2(\text{C}_1-\text{C}_{10}\text{-Alkyl})$, $-\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{CH}_3$, Halogen, vorzugsweise F, Cl, Br oder I sind,

Het für eine Verbindung der Formel (Vg)



in der R⁵, R⁶ unabhängig voneinander Halogen, vorzugsweise F oder Cl, -O(C₁-C₄-Alkyl), C₁-C₄-Alkyl, -NH(C₁-C₄-Alkyl), -N(C₁-C₄-Alkyl)₂, -OCH₂CF₃,
-OCHCl₂ sind, und
Z für N oder eine CH-Gruppe steht.

Bei allen vorstehend genannten agrochemischen Wirkstoffen können selbstverständlich auch gegebenenfalls die entsprechenden, dem Fachmann als zum Einsatz geeignet bekannten Salze der Wirkstoffe verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen gestatten eine Verminderung des phytotoxischen Potentials von Wirkstoffen sowie eine Unterdrückung der Antagonisierung anderer Wirkstoffe in Mischungen mit diesen. Erfindungsgemäß zu kombinierende Wirkstoffe lassen sich daher gemeinsam mit anderen Wirkstoffen oder als einziger Wirkstoff, gegebenenfalls zusammen mit den üblichen Zusatzstoffen und Adjuvantien, einsetzen. Beispiele für bevorzugte erfindungsgemäße Kombinationen werden nachstehend beschrieben. In all diesen Kombinationen ist der Einsatz der oben als besonders oder meistgeeignet beschriebenen Wirkstoffe selbstverständlich ebenfalls bevorzugt, auch wenn dies nicht extra erwähnt wird.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen werden nach den üblichen, einem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt. Dies sind beispielsweise Rühren, Lösen und/oder Vermahlen.

Die mit dem erfindungsgemäß verwendeten Polymeren kombinierten agrochemischen Wirkstoffe lassen sich mit anderen, gegebenenfalls auch gemäß der vorliegenden Erfindung mit Polymeren kombinierten Wirkstoffen zu Mischungen formulieren, die vorteilhafte Resultate ergebenden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Herbizide mit Safenern und/oder Wachstumsregulatoren in Kombination mit den erfindungsgemäß verwendeten Polymeren formuliert, wobei mindestens einer der agrochemischen Wirkstoffe erfindungsgemäß mit diesen Polymeren kombiniert wurde.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kombination besteht aus Mischungen aus einem oder mehreren Graminaziden mit einem oder mehreren Herbiziden, die vorzugsweise gegen dikotyle Unkräuter wirken, wobei mindestens einer der agrochemischen Wirkstoffe erfindungsgemäß kombiniert wurde.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kombination werden ein oder mehrere Graminazide mit einem Safener gemischt, wobei mindestens einer der agrochemischen Wirkstoffe erfindungsgemäß kombiniert wurde.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin bevorzugt, ein oder mehrere Herbizide mit einem sehr schnellen Wirkungsmechanismus mit einem oder mehreren Herbiziden mit einem relativ langsamen Wirkungsmechanismus zu kombinieren, wobei mindestens einer der agrochemischen Wirkstoffe erfindungsgemäß kombiniert wurde.

Schließlich ist es bevorzugt, Acetolactatsynthase-Inhibitoren, insbesondere Sulfonylharnstoffe, zur Erhöhung der Kulturselektivität erfindungsgemäß zu kombinieren.

Bei den erfindungsgemäßen Kombinationen beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Polymeren und anionischem Wirkstoff bzw. Wirkstoffen in

5 Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Monomeren und des Wirkstoffs sowie von anderen, einem Fachmann bekannten physikalisch-chemischen Parametern von 0,001:1 bis 1:0,001, vorzugsweise 0,01:1 bis 1:0,01, meist bevorzugt 0,1:1 bis 1:0,1.

10 In vielen Fällen ist der Zusatz von Adjuvantien, beispielsweise von Ölen, Solventien, Tensiden oder Tensidgemischen vorteilhaft. Dabei sollen unter Adjuvantien solche Zusätze zu Wirkstoff-Polymer-Kombinationen verstanden werden, die selber nicht aktiv sind, aber die Wirkstoffeigenschaften verstärken. Es eignen sich nichtionische Tenside, beispielsweise solche der allgemeinen Formel

15 $RO(CH_2CH_2O)_nH$, in der R ein $C_{10}-C_{22}$ -Fettalkohol-, Tristyrylphenol-, Tributylphenol-, C_1-C_{14} -Alkylphenol-, Tridecylalkohol-, Glycerid- oder von Rizinusöl abgeleiteter Rest ist.

Solche Substanzen sind beispielsweise erhältlich als Genapol® X' und Sapogenat®

20 Reihe der Clariant GmbH und als Soprophor-Reihe der Rhodia GmbH. Ebenfalls lassen sich Blockcopolymere auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid einsetzen, beispielsweise die unter den Namen Pluronic® oder Tetronics® von der BASF AG vertriebenen Verbindungen.

25 Auch anionisch oder betainische Tenside lassen sich verwenden. Beispiele für anionische Tenside umfassen Ca-Dodecylbenzylsulfonat, Succinate, phosphatierte, sulfatierte und sulfonierte nichtionische Tenside, etwa solche des vorstehend genannten Typs, und Sorbitate, wobei diese anionischen Verbindungen mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumionen neutralisiert sind.

30 Solche Tenside sind etwa unter dem Namen Genapol® LRO erhältlich.

Betainische Tenside sind etwa von der Goldschmidt AG unter dem Namen Tegotain® erhältlich.

5 Ebenfalls geeignet sind kationische Tenside, beispielsweise solche auf Basis quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und tertiärer Sulfoniumsalze, beispielsweise Atlas® G3634 A der Uniqema.

10 Die Menge an Tensid liegt dabei bei Werten von 10 bis 2.000 g/ha, vorzugsweise von 50 bis 2.000 g/ha. Auch der Zusatz von Stickstoffgaben wie z.B. Harnstoff, Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Mischungen davon ist häufig vorteilhaft.

15 Beispielhaft werden nachfolgend Formulierungen mit erfindungsgemäßen Kombinationen beschrieben.

Es lassen sich Polymere enthaltend Monomere der Formeln (I) - (IV) zusammen mit Acetolacetatsynthase (ALS)-Inhibitoren, bevorzugt Sulfonharnstoff der

20 Formel (V) einsetzen, um die Kulturverträglichkeit zu erhöhen, wie in Kulturen von Mais, Weizen, Gerste, Reis, Soja, Zuckerrüben oder Baumwolle.

Auch läßt sich die Verträglichkeit von Iodosulfuron bei einer Aufwendung von 1 bis 10 g/ha durch Kombination mit Polymeren des Typs Mirapol® der Rhodia

25 GmbH im Gewichtsverhältnis 0,1:1 bis 1:0,1 in Kulturen wie Mais oder Weizen signifikant steigern.

Auch die antagonistische Wirkung anionischer agrochemischer Wirkstoffe, insbesondere von Herbiziden wie beispielsweise Sulfonharnstoff oder deren

30 Salzen, Hydroxybenzonitrilen wie Bromoxynil und dessen Salzen, Ioxynil und dessen Salzen, sogenannter Phenoxies und deren Salzen oder Bentazon auf

Graminizide, beispielsweise Fenoxaprop-p-ethyl, läßt sich durch die Verwendung von Polymeren mit kationischen funktionellen Gruppen vermindern oder vermeiden. Beispielsweise führt die gleichzeitige Applikation von Fenoxyp-ethyl (30 – 90 g/ha), Bromoxynil-Kalium (150 – 600 g/ha) und einem Polyanion, beispielsweise Mirapol® (50 – 5.000 g/ha, vorzugsweise 50 – 2.000 g/ha) zu einer deutlich besseren Gräserkontrolle als eine entsprechende Applikation ohne ein Polymer.

Ähnlich ist es mit der Wirkstoffkombination Fenoxaprop-p-ethyl (30 – 90 g/ha), Iodosulfuronmethyl-Natrium (2 – 10 g/ha) und Mefenpyr-diethyl (10 – 60 g/ha). Je nach äußeren Umständen wird die Wirkung von Fenoxaprop-p-ethyl durch Iodosulfuronmethyl-Natrium antagonisiert. Durch Zusatz geeigneter Polymere, beispielsweise des Typs Mirapol® (1 – 50 g/ha) läßt sich dieser Antagonismus deutlich reduzieren.

Zur Erniedrigung des phytotoxischen Potentials und der Erhöhung der Selektivität in Kulturpflanzen wie beispielsweise Weizen, Reis und Mais lassen sich ALS-Inhibitoren, insbesondere Sulfonharnstoffe und deren Salze (beispielsweise Iodosulfuron, Urethylsulfuron oder Rimsulfuron) mit bekannten Polymeren der Mirapol®-Reihe der Rhodia GmbH oder der Genamin®-Reihe der Clariant GmbH kombinieren. Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können, sind Safener, andere Herbizide, Adjuvantien wie beispielsweise Genapol® LRO oder Dünger wie beispielsweise Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Harnstoff.

Zur Verhinderung von antagonistischer Minderwirkung auf Graminizide können ALS-Inhibitoren, insbesondere Sulfonharnstoffe und deren Salze (beispielsweise Iodosulfuron, Urethylsulfuron, Rimsulfuron zur Applikation mit bekannten Polymeren der Mirapol®-Reihe der Rhodia GmbH oder der Genamin®-

Reihe der Clariant GmbH oder vergleichbaren Polymeren kombiniert werden. Diese Kombinationen werden mit Graminiziden, beispielsweise Fenoxaprop-p-ethyl, gemischt. Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können, sind Safener, andere Herbizide, Adjuvantien wie beispielsweise Genapol® LRO oder Dünger wie beispielsweise Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Harnstoff.

Um die antagonistische Minderwirkung von sogenannten "Phenoxies", beispielsweise von 2,4-D, auf Graminizide zu verhindern, werden die Phenoxies zur Applikation mit kationischen Polymeren der Mirapol®-Reihe der Rhodia GmbH oder der Genamin®-Reihe der Clariant GmbH kombiniert und dann mit dem Graminizid, beispielsweise Fenoxaprop-p-ethyl, vermischt. Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können, sind Safener, andere Herbizide, Adjuvantien wie beispielsweise Genapol® LRO oder Dünger wie beispielsweise Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Harnstoff.

Bromoxynil oder Ioxynil bzw. deren Salze werden zur Applikation mit kationischen Polymeren der Mirapol®-Reihe der Rhodia GmbH oder der Genamin®-Reihe der Clariant GmbH kombiniert. Diese werden mit Graminiziden, beispielsweise Fenoxaprop-p-ethyl, Clodinafop-Propargyl, Clethodim oder Setoxidim zur Unterdrückung von antagonistischen Wechselwirkungen gemischt. Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können sind Safener, andere Herbizide, Adjuvantien wie beispielsweise Genapol® LRO oder Dünger wie beispielsweise Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Harnstoff.

Gemische von ALS-Inhibitoren, insbesondere von Sulfonharnstoffen wie beispielsweise Iodosulfuron, Urethylsulfuron oder Rimsulfuron, mit Bromoxynil bzw. dessen Salzen werden zur Applikation mit kationischen Polymeren der

Mirapol®-Reihe der Rhodia GmbH oder der Genamin®-Reihe Clariant GmbH kombiniert. Mischungen dieser Kombination mit Graminiziden, beispielsweise Fenoxaprop-p-ethyl, Clodinafop-Propagyl oder Clethodim, zeichnen sich durch eine reduzierte antagonistische Wirkung aus. Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können sind, Safener, andere Herbizide, Adjuvantien wie beispielsweise Genapol® LRO oder Dünger wie beispielsweise Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Harnstoff.

Gemische von A.I.S.-Inhibitoren, insbesondere Sulfonylharnstoffe wie beispielsweise Iodosulfuron, Urethysulfuron oder Rimsulfuron, mit sogenannten Phenoxies, beispielsweise 2,4-D, werden zur Applikation mit kationischen Polymeren der Mirapol®-Reihe der Rhodia GmbH oder der Genamin®-Reihe der Clariant GmbH kombiniert.

Mischungen dieser Kombinationen mit Graminiziden, beispielsweise Fenoxaprop-p-ethyl, Diclofop-Methyl, oder Clodinafop-Propagyl zeichnen sich durch eine reduzierte antagonistische Minderwirkung aus. Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können, sind Safener, andere Herbizide, Adjuvantien wie beispielsweise Genapol® LRO oder Dünger wie beispielsweise Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Harnstoff.

Der Anteil der Wirkstoffe in den verschiedenen Formulierungen kann in weiten Bereichen variiert werden. Beispielsweise enthalten die Formulierungen etwa 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffe, etwa 90 – 10 Gew.-% flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe, wobei die Summe dieser Anteile 100% ergeben soll.

30

Die erfindungsgemäß hergestellten Gemische mit Polymer, einem oder mehreren Wirkstoffen sowie den möglichen Adjuvantien und anderen Hilfsstoffen können auch als separate Tankmischung vorliegen, dabei auch in anderen Formulierungen.

Als Formulierungsmöglichkeiten kommen dabei beispielsweise in Frage:

10 Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), Suspensionskonzentrate (SC) auf Öl- oder Wasserbasis, wasserlösliche Konzentrate (SL), emulgierbare Konzentrate (EC), Micro- und Macro-Emulsionen (EW/ME) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionsemulsionen (SE), ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulat (WDG), wasserlösliche Granulate (WSG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

20 Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl., 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

25

Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Frostschutzmittel, Verdicker, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v.Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's

30

5 "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

10 Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben der erfindungsgemäßen Kombination außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiemittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte Fettsäuren, polyoxyethylierte Fettsäuren, Fettsäurepolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleomethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die Wirkstoffe in üblichen Apparaturen wie Hammermühlern, Gebläsemühlern und Luftstrahlmühlern feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln sowie den erfindungsgemäß verwendeten Polymeren vermischt.

20 Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen der Wirkstoff in Kombination mit Polymer in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Alkylarylpolglykolether, die von para-Alkylphenolethoxylaten verschieden sind, Fettsäurepolyglykolester, Fettsäurepolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte,

30

Alkylpolyether, Sorbitanester z.B. Sorbitanfestsäureester oder Polyoxyethylensorbitanester z.B. Polyoxyethylensorbitanfestsäureester. 5 Staubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes in Kombination mit erfindungsgemäß einsetzbaren Polymeren mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomenerde.

10 Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis aufgebaut sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlern und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

15 Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlern und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

20 Granulate können entweder durch Verdünnen des Wirkstoffes in Kombination mit erfindungsgemäß einsetzbarem Polymer auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen der Kombination mittels Klebemitteln, z.B. Zucker wie Pentosen und Hexosen oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in Kombination mit erfindungsgemäß einsetzbarem Polymer in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischungen mit Düngemitteln – granuliert werden.

Wasserdispersierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprüthgranulaten siehe z.B. die Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B.

15 G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

20 Daneben enthalten die genannten Formulierungen mit den erfindungsgemäßen Kombinationen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

25 Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Mischungen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, sowie Antidots oder Safenem, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder für den Einsatz als Tankmischungen.

30

Die erfindungsgemäßen Kombinationen weisen eine ausgezeichnete Wirksamkeit auf. Im Falle des Kombinierens von Herbiziden mit Polymeren zu den 5 erfindungsgemäßen Kombinationen weisen diese eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyle Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Samen oder Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffkombinationen gut erfaßt. Dabei ist es 10 gleichgültig, ob erfindungsgemäße Kombinationen im Vorsaat-, Voraufbau- oder Nachaufbauverfahren ausgebracht werden. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Kombinationen auf oberirdische Pflanzenteile appliziert.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen können im Fall von Herbiziden 15 Wirkstoffen zum Beispiel zur Bekämpfung folgender Schadpflanzen verwendet werden:

20 Dikotyle Unkräuter der Gattungen Sinapis, Galium, Stellaria, Matricaria, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Monochoria, Commalina, Sphenoclea, Aeschynomene, Heteranthera, Papaver, Euphorbia und Bidens.

25 Monokotyle Unkräuter der Gattungen Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Elytrogia, Sorghum, Apera und Scirpus.

Werden die die erfindungsgemäßen Kombinationen enthaltenden herbiziden 30 Mittel vor dem Keimen appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert, oder die Unkräuter wachsen bis zum

Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

5 Bei Applikation dieser die erfindungsgemäßen Kombinationen enthaltenden herbiziden Mittel auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein. Die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit mehr oder weniger schnell ab, so daß auf diese Weise eine für Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig durch den Einsatz der neuen erfindungsgemäßen Kombinationen verhindert werden kann und auch damit verbundene quantitative und qualitative Ertragsseinbußen.

15 Obgleich diese erfindungsgemäßen Kombinationen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, wird die Kulturpflanze nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt.

Diese Effekte erlauben unter anderem eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, die Schließung von Wirkungslücken, auch hinsichtlich resistenter Arten, eine schnellere und sicherere Wirkung, eine längere Dauerwirkung, eine komplette Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer oder wenigen Applikationen, und eine Ausweitung des Anwendungszeitraumes bei mehreren gleichzeitig anwesenden Wirkstoffen.

25 Die genannten Eigenschaften sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen bezüglich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen.

Darüber hinaus gestatten die erfindungsgemäßen Kombinationen in hervorragender Weise die Bekämpfung ansonsten resistenter Schadpflanzen.

5 Aufgrund ihrer agrochemischen Eigenschaften, vorzugsweise herbiziden, pflanzenwachstumsregulatorischen und Safener-Eigenschaften, können die bevorzugt in herbiziden Mitteln eingesetzten erfindungsgemäßen Kombinationen auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z.B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

20 Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Kombinationen in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z.B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reise, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten.

25 Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Kombinationen mit herbiziden Mitteln, Pflanzenwachstumsregulatoren und/oder Safenern in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z.B. EP-A-0 221 044, EP-A-0 131 624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- 10 - gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z.B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z.B. EP-A-0 242 236, EP-A-0 242 246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylharnstoffe (EP-A-0 257 993, US-A-5,013,659) resistent sind,
- transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle mit der Fähigkeit *Bacillus thuringiensis*-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0 142 924, EP-A-0 193 259),
- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., *Molecular Cloning*, A. Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY, oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431.

30

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z.B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

10

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

15

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, zum anderen auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierenden Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

25

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z.B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten.

30

Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Aca. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Kombinationen in transgenen Kulturen eingesetzt werden, welche gegen Herbizide aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, Glufosinate-ammonium oder Glyphosate-isopropylammonium und analoge Wirkstoffe resistent ist.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Kombinationen, insbesondere von solchen, die in herbiziden Mitteln sind, in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schädelpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind; beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann; veränderte Aufwandmenge, die für die Applikation eingesetzt werden kann; vorzugsweise gute Mischbarkeit oder Mitverwendbarkeit mit solchen Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist; sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen zusätzlich erläutert.

In allen Beispielen wurden Samen bzw. Rhizomstücke mono- und dikotyle Schäd- und Nutzpflanzen in Töpfen von 9 – 13 cm Durchmesser in sandiger Lehmde ausgelegt und mit Erde bedeckt. Die Töpfe wurden im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen gehalten. Im Zwei- bis Dreiblattstadium, d.h. etwa 3 Wochen nach Beginn der Aufzucht, wurden die Versuchspflanzen mit den erfindungsgemäßen Kombinationen in Form wäßriger Dispersionen oder Suspensionen bzw. Emulsionen behandelt und mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die grünen Pflanzenteile besprüht. Die Töpfe wurden zur weiteren Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen gehalten. Die optische Bewertung der Schäden an Nutz- und Schädelpflanzen erfolgte 2 – 3 Wochen nach der Behandlung.

Vergleichsbeispiel 1

Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz (5 g/ha) wurde in Weizen- und Reiskulturen ausgebracht. Man beobachtete die bekannte herbizide Wirkung mit vergleichsweise starker Phytotoxizität.

Beispiel 1

Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz (5 g/ha) wurde in Kombination mit Mirapol® A15 (20 g/ha) auf Weizen- und Reiskulturen ausgebracht. Gegenüber Vergleichsbeispiel 1 wurde eine erhöhte Selektivität mit geringerer Phytotoxizität bei vergleichbarer Herbizidwirkung festgestellt.

Vergleichsbeispiel 2

5 Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz (5 g/ha) wurde im Gemisch mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Weizen- und Reiskulturen ausgebracht. Gegenüber Vergleichsbeispiel 1 wurde eine erhöhte herbizide Wirkung, aber auch eine erhöhte Phytotoxizität festgestellt.

10 Beispiel 2

Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz (5 g/ha) wurde mit Mirapol® A15 (10 g/ha) kombiniert und mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 2 eine verbesserte Selektivität mit geringerer Phytotoxizität bei vergleichbarer Herbizidwirkung.

Beispiel 3

20 Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz (5 g/ha) wurde mit Mirapol® A15 (20 g/ha) Reiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 2 eine verbesserte Selektivität mit geringerer Phytotoxizität bei vergleichbarer Herbizidwirkung.

25 Beispiel 4

Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz (5 g/ha) wurde mit Mirapol® A15 (50 g/ha) kombiniert und mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 2 eine verbesserte Selektivität mit geringerer Phytotoxizität bei vergleichbarer Herbizidwirkung.

Vergleichsbeispiel 3

5 Hussar® OF (Gemisch aus 8 g/ha Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz, 64 g/ha Fenoxprop-p-ethyl und 24 g/ha Mefenpyrdiethylester, Herkunft: Aventis GmbH) wurde in einer Menge von 1 l/ha auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete den bekannten herbiziden Effekt, nämlich Antagonismus unter Stresssituationen.

10

Vergleichsbeispiel 4

Hussar® OF in einer Menge von 1 l/ha wurde im Gemisch mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 3 zwar eine durch das Genapol® LRO hervorgerufene erhöhte Wirkung, aber immer noch starke Phytotoxizität bei Stress.

15

Beispiel 5

20 Hussar® OF (1 l/ha) wurde mit Mirapol® A15 (50 g/ha) kombiniert und im Gemisch mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 4 eine erhöhte Wirkung mit stark verminderter Phytotoxizität und eine bessere Selektivität bei Stress.

20

25

30

Vergleichsbeispiel 5

- 5 Titus® (Rimsulfuron, Herkunft: Du Pont) wurde in einer Menge von 10 g/ha in Kombination mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Maiskulturen appliziert. Man beobachtete eine gegenüber der Applikation des Rimsulfuron allein deutlich erhöhte Phytotoxizität.

Beispiel 6

- 10 Titus® (10 g/ha) wurde mit Mirapol® A15 (20 g/ha) kombiniert und im Gemisch mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Maiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 5 eine deutlich erniedrigte Phytotoxizität bei gleicher Wirkung.

Beispiel 7

- 20 Titus® (10 g/ha) wurde mit Genamin® PDAC (50 g/ha) kombiniert und im Gemisch mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Maiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 5 eine deutlich verminderte Phytotoxizität bei gleicher Wirkung.

Vergleichsbeispiel 6

- 25 Eine Mischung aus Bromoxynil-Natriumsalz (300 g/ha), Fenoxaprop-p-ethyl (60 g/ha) und Mefenpyrdiethylester (15 g/ha) wurde im Gemisch mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete einen sehr starken Antagonismus, insbesondere bei Stresssituationen.

Beispiel 8

- 5 Eine Mischung aus Bromoxynil-Natriumsalz (300 g/ha), Fenoxaprop-p-ethyl (60 g/ha) und Mefenpyrdiethylester (15 g/ha) wurde mit Mirapol® A15 (300 g/ha) kombiniert und im Gemisch mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 6 einen stark verminderten Antagonismus, also eine deutlich verbesserte Wirkung bei vergleichbarer Selektivität.
- 10

Aventis Crop Science GmbH

Entwurf vom 10. Mai 2000
ACS61562 IB/HN/vof/els**Patentansprüche**

1. Kombination eines anionischen agrochemischen Wirkstoffs mit einem kationischen Polymer unter Ausbildung von elektrostatischer Wechselwirkung zur kontrollierten Abgabe dieses Wirkstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Polymer ganz oder zumindest teilweise aus Monomeren mit kationischen Gruppen aufgebaut ist, die insbesondere quaternäre Stickstoffatome aufweisen, der Anteil an Monomereinheiten, die keine kationischen Gruppen, insbesondere keine quaternären Stickstoffatome aufweisen, bei maximal 90 Gew.-%, vorzugsweise maximal 50 Gew.-% liegt, und das Molekulargewicht der Polymeren bei Werten < 10.000 liegt für den Fall, daß die quaternären Stickstoffatome ausschließlich außerhalb der Hauptkette des Polymeren angeordnet sind.

2. Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Safenem, Molluskiziden, Acaraziden und Nematiziden, insbesondere Herbiziden, Wachstumsregulatoren und Safenem.

3. Kombination nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Herbizide ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Sulfonylharnstoffen, Hydroxybenzonitrilen, vorzugsweise Bromoxynil und dessen Salzen und Ioxynil und dessen Salzen, Phenoxies, vorzugsweise MCPA, 2,4-D, CMPP, 2,4-DP, 2,4-DB, (Hetero)aryl-Phenoxies, vorzugsweise Fenoxaprop-Ethyl,

Dichlofop, Clodinafop-Propargyl, Fluazifop, HPPDO-Inhibitoren, vorzugsweise Mesotrione oder Sulfotriane, Triazinen, und Cyclohexandionen, vorzugsweise Sethoxidim, Clethodim oder Trialkoxidim, die Wachstumsregulatoren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Indolylessigsäure, -buttersäure und Auxinen und die Safener ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Mefenpyrdiethylester und 5,5-Biphenyl-2-Isoxazolin-3-carbonsäure.

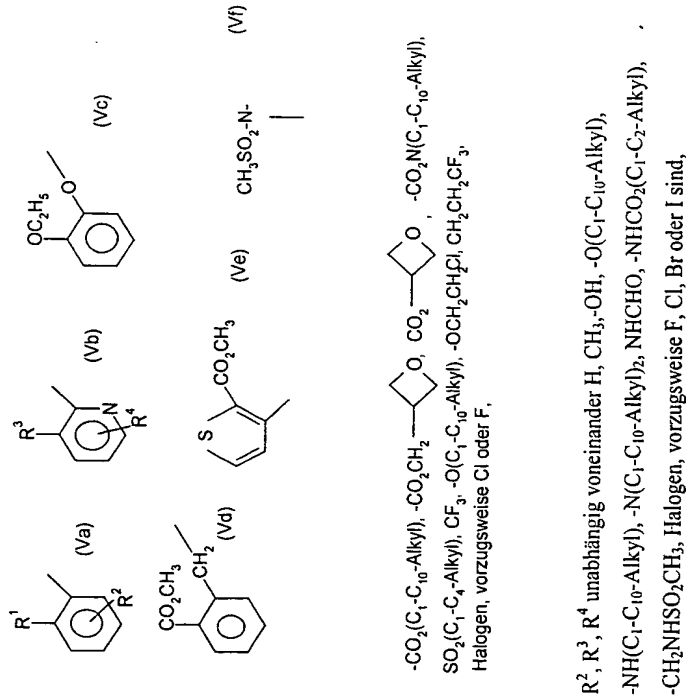
4. Kombination nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonylharnstoffe der Formel (V) entsprechen



in der M^\oplus ein geeignetes Kation, vorzugsweise ein Alkalimetallion oder ein gegebenenfalls organische Substituenten enthaltendes Ammoniumion, meistbevorzugt Na^- , K^- , Ammonium-, Tetraalkylammonium-, Tetraalkylolammonium- oder Monoalkylammoniumion ist, R' Wasserstoff oder ein $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ -Alkylrest, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl ist,

R ein Rest ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen entsprechend den Formeln (Va) bis (Vf)

in denen R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



in der R⁵, R⁶, unabhängig voneinander Halogen, vorzugsweise F oder Cl, -
O(C₁-C₄-Alkyl), C₁-C₄-Alkyl, -NH(C₁-C₄-Alkyl), -N(C₁-C₄-Alkyl)₂, -

OCH₂CF₃,

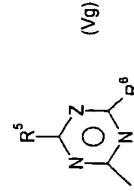
-OCHCl₂ sind, und

Z für N oder eine CH-Gruppe steht.

5. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
das Polymer in Wasser und/oder organischen Solventien löslich, dispergierbar
oder emulgierbar ist, vorzugsweise in polaren protischen und/oder polaren
aprotischen organischen Solventien und/oder Wasser löslich ist, vorzugsweise
in Wasser löslich ist, und eine Aufnahme- oder Penetrationsrate von < 50 % in
24 h aufweist.

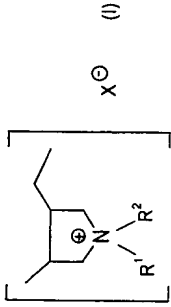
6. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
das Molekulargewicht des Polymeren bei Werten von etwa ≥ 500,
vorzugsweise etwa 1.000 bis 1.000.000 liegt und dieses in einem
Gewichtsverhältnis zu dem Wirkstoff von etwa 0,001:1 bis ca. 1:0,001,
vorzugsweise 0,01:1 bis 1:0,01, meist bevorzugt 0,1:1 bis 1:0,1 eingesetzt wird.

7. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
das Polymer Monomereinheiten enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe
bestehend aus den Einheiten der Formel (I)



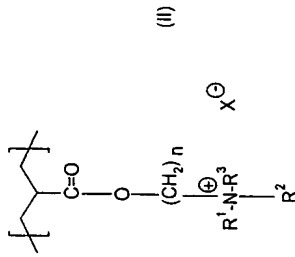
Het für eine Verbindung der Formel

- 5 -



in der R¹ und R² unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, linearen und verzweigten C₁-C₈-Alkylgruppen, linearen und verzweigten C₁-C₅-Alkylolgruppen, Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen.

und den Einheiten der Formel (II)



in der n eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 5 ist, und die Substituenten R¹ bis R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, linearen und verzweigten C₁-C₈-Alkylgruppen, linearen und verzweigten C₁-C₅-Alkylolgruppen, Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen,

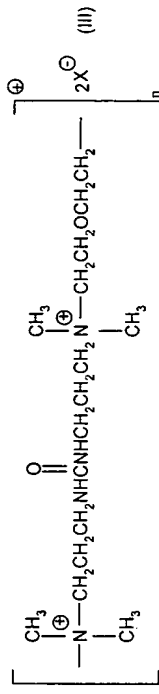
15

- 6 -

und wobei X⁻ das Anion einer Säure organischer oder anorganischer Herkunft ist, vorzugsweise ein Carboxylat, Sulfat, Carbonat, Sulfonat oder Halogenid.

5

8. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der Formel (III)



10

in der n durchschnittlich eine ganze Zahl von 3 bis 50, vorzugsweise 6 ist, oder der Formel (IV) entspricht



in der n eine ganze Zahl von 10 bis 200, vorzugsweise durchschnittlich 100 ist und X⁻ jeweils das Anion einer Säure organischer oder anorganischer Herkunft ist, vorzugsweise ein Carboxylat, Sulfat, Carbonat, Sulfonat oder Halogenid.

15

20

9. Formulierung enthaltend eine Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 sowie mindestens einen weiteren Bestandteil aus der Gruppe bestehend aus weiteren agrochemischen Wirkstoffen, Tensiden, Düngern sowie üblichen Adjuvantien.

10. Formulierung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination aus einem Herbizid und einem Polymer zusammen mit einem Safener und/oder einem Wachstumsregulator vorliegt.

11. Verwendung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einer Formulierung nach Anspruch 9 oder 10 zur Unterdrückung von antagonistischen Wechselwirkungen bei der Applikation von agrochemischen Wirkstoffen zur Bekämpfung von Schädipflanzen.

12. Verwendung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder eine Formulierung nach Anspruch 9 oder 10 zur Erhöhung der Kulturselektivität bei der Applikation eines oder mehrerer agrochemischer Wirkstoffe zur Bekämpfung von Schädipflanzen

13. Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, insbesondere von Schädipflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder eine Formulierung nach Anspruch 9 oder 10 in an sich bekannter Weise appliziert wird.

14. Verfahren zur Herstellung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einer Formulierung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff durch übliche, an sich bekannte Verfahren, vorzugsweise Lösen, Rühren oder Vermischen, mit einem geeigneten Polymer kombiniert

und diese Kombination gegebenenfalls mit weiteren Wirkstoffen, Adjuvantien und Zusatzstoffen in die Formulierung eingebracht wird.



- I -

Aventis Crop Science GmbH

Entwurf vom 10. Mai 2000
ACS61562 IB/HN/vols

5

Zusammenfassung

- 10 Die vorliegende Erfindung beschreibt die Kombination eines Kombination eines anionischen agrochemischen Wirkstoffs mit einem kationischen Polymer unter Ausbildung von elektrostatischer Wechselwirkung zur kontrollierten Abgabe dieses Wirkstoffs. Dieses Polymer weist vorzugsweise kationische quaternäre Stickstoffe auf. Die erfindungsgemäßen Kombinationen bzw. diese enthaltende
- 15 agrochemische Formulierungen gestatten die Unterdrückung von antagonistischen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Wirkstoffen sowie eine Erhöhung der Kulturselektivität einzelner Wirkstoffe.